

CATALYSEUR D'HYDROTRAITEMENT ET/OU D'HYDROCRAQUAGE D'HYDROCARBURES ET SA PREPARATION.

La présente invention concerne un catalyseur d'hydroconversion, son mode de préparation et l'utilisation de ce catalyseur dans un procédé d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage d'hydrocarbures, notamment ceux issus de coupes pétrolières de point d'ébullition compris de préférence entre 40 et 560°C.

Actuellement, la demande en composés hydrocarbonés désulfurés, déazotés et déaromatisés, s'accroît et de nombreuses études sont menées en vue de développer des catalyseurs de plus en plus efficaces vis-à-vis de la purification des hydrocarbures. Cependant, ces nouveaux catalyseurs sont beaucoup plus coûteux et ne sont accessibles qu'àuprès d'un nombre limité de producteurs. En outre, dès la première régénération de ces catalyseurs ils présentent une activité bien inférieure à leur activité initiale à l'état neuf dans les mêmes conditions opératoires. Seul, un traitement supplémentaire de réjuvénation spécifique permet parfois de retrouver cette activité initiale et donc d'atteindre des teneurs en soufre inférieures à 10 ppm.

Aujourd'hui, de nombreux catalyseurs dits « classiques », à base de supports en oxyde(s) réfractaire(s) et contenant des combinaisons de métaux des groupes VIB et VIII sont utilisés en raffinerie à l'état neuf ou régénéré soit en hydrotraitement, soit en hydrocraquage. S'il s'avère impossible d'augmenter notablement leur activité en désulfuration et/ou en déazotation, ces catalyseurs devront être récupérés, stockés ou détruits, lorsque les spécifications imposées aux carburants deviendront si restrictives qu'il ne sera plus possible de les utiliser. Ce stockage ou cette élimination de solides pourrait en outre être soumis à des contraintes environnementales et de sécurité et engendrer des surcoûts importants pour les raffineurs.

La Demandepasse a donc envisagé de rendre plus efficaces les catalyseurs à base d'oxyde(s) réfractaire(s) et de métaux des groupes VIB et VIII, en les modifiant par des moyens nouveaux, pour leur conférer des activités en désulfuration et en déazotation au moins équivalentes à celles des meilleurs catalyseurs du marché, et surtout supérieures à leur propre activité après régénération.

Tous les catalyseurs d'hydrotraitemet ou d'hydrocraquage sont nécessairement sulfurés avant d'être utilisés. Cette sulfuration peut être faite soit *in situ* dans le réacteur d'hydrotraitemet, soit *ex situ* au moyen d'hydrogène sulfuré, de mercaptans, de sulfures, de polysulfures et/ou de soufre, ces composés étant introduits seuls, en mélange avec un solvant ou en même temps que la charge. Certains de ces catalyseurs sont modifiés avant sulfuration, cette modification consistant à traiter ces catalyseurs par des composés chélatants, complexants ou sulfurants. Il est ainsi connu de modifier ces catalyseurs au moyen d'acides de type thioglycolique ou encore de thioalcools, de composés thioacétioniques et de thiodiazoles ou encore de thiocyanates tels que proposés notamment par les brevets suivants : EP 289211, EP 300629, EP 338788, EP 357295, EP 456592, EP 478365 et EP 506206. D'autres catalyseurs ont été modifiés par traitement au moyen de composés organiques alcool-acides (EP 482817), de mono-, di- ou polyalcools éventuellement étherifiés (EP 601722, US 3954673, US 4012340, WO 01/76741), de composés de types urée, polyamines, EDTA, hydrazine et autres composés azotés (EP 181035, EP 335754, EP 1043069, WO 01/76741, US 3954673 et US 4012340).

Toutes ces modifications visent à améliorer l'efficacité des catalyseurs en hydrotraitemet, plus particulièrement en désulfuration. Cependant ces modifications ne permettent pas toujours d'atteindre les teneurs en soufre requises par les spécifications attendues en Europe à l'horizon 2005 dans les distillats moyens issus de la distillation directe ou de coupes raffinées, utilisés comme composants des carburants Diesel.

Dans certains pays comme la Suède ou les Etats Unis, et notamment en Californie, la teneur en soufre total des gazoles est déjà limitée à 0,005 % en poids et cette limitation pourrait se généraliser à terme dans les pays de l'O.C.D.E. Pour l'Europe, cet objectif de 0,005 % en poids de soufre total devrait être atteint en 2005, mais on parle déjà de 0,001% pour l'horizon 2010.

Dans ce but, la Demanderesse a conçu un nouveau type de catalyseur d'hydrotraitemet à base d'oxydes réfractaires et de métaux des groupes VIB et VIII de la classification périodique des éléments,

dont les performances sont améliorées en désulfuration et/ou en déazotation.

La présente invention a donc pour premier objet un catalyseur d'hydroconversion d'hydrocarbures, comprenant un support d'oxyde(s) réfractaire(s), au moins un métal du groupe VIII et au moins un métal du groupe VIB de la Classification Périodique des Eléments, caractérisé en ce qu'il comprend un composé organique comprenant au moins un groupement oxime.

On entend par groupement oxime un groupement choisi parmi les groupements oximes et éthers d'oximes selon la norme IUPAC, de formule :



avec R_1 choisi parmi l'hydrogène, les groupements alkyle, allyle, aryle, alcényle ou cycloaliphatiques, et leurs combinaisons, ces groupements pouvant être substitués par au moins un groupement donneur d'électrons.

Par doublets d'électrons libres, on entendra ci-après des doublets d'électrons qui peuvent être à l'origine de liaisons covalentes, datives, coordinatives avec les métaux de transition présents sur le support.

En effet, la Demanderesse a établi que la présence sur le catalyseur d'un composé organique comprenant au moins un groupement oxime permet, après sulfuration du catalyseur, d'atteindre des teneurs en soufre identiques dans les hydrocarbures avec une température de réaction de désulfuration inférieure d'au moins 5 à 25°C, toutes autres conditions opératoires de procédé - pression, quantité d'hydrogène et vitesse spatiale horaire ($v/v/h$) - étant identiques par ailleurs. Un tel gain d'activité permet d'envisager l'obtention de teneurs en soufre bien inférieures à 50 ppm et même inférieures à 10 ppm dans les hydrocarbures traités, en faisant varier ces mêmes conditions opératoires.

Pour obtenir le composé organique selon l'invention, il est possible de faire réagir une amine de formule (II) ci-après



dans laquelle R₁ est choisi parmi l'hydrogène, les groupements alkyle, allyle, aryle, alcényle ou cycloaliphatiques, et leurs combinaisons, ces groupements pouvant être substitués par des groupements donneurs d'électrons, avec un composé carbonylé de formule (III) ci-après

5



avec R₃ et R₄ choisis, identiques ou différents, parmi l'hydrogène pour seulement l'un d'entre eux, les groupements hydrocarbonés linéaires, ramifiés ou cycliques de type alkyle, aryle, allyle et alcényle et leurs combinaisons, éventuellement substitués par des groupements donneurs d'électrons.

10 Dans un mode de mise en œuvre préféré, l'amine de formule (II) est l'hydroxylamine et le composé de formule (III) est choisi parmi les 15 composés carbonylés du groupe formé par les cétones et les aldéhydes.

On ne sortirait pas du cadre de l'invention en utilisant un 20 composé organique issu d'une synthèse selon les réactions décrites dans la seconde édition de ORGANIC CHEMISTRY de Francis A.Carey, p.698 et 712, et dans Advanced Organic Chemistry, Reaction, Mechanisms and Structure, de Jerry March (troisième édition).

Dans le cadre de la présente invention, le composé organique 25 comprenant ce groupement oxime comprend une chaîne carbonée principale comprenant de 1 à 40 atomes de carbone, linéaire, ramifiée, ou en tout ou partie cyclisée, éventuellement interrompue par des hétéroatomes de soufre, d'azote ou d'oxygène, un ou plusieurs 30 groupements oxime, les atomes de carbone pouvant être substitués par l'hydrogène, par des groupements alkyle, aryle, allyle, alcényle et leurs combinaisons, par au moins un groupement oxime et/ou au moins un groupement hydroxylé, sulfuré, polysulfuré, un groupement thiol, thioacide, thioéther et thioester, un groupement sulfone et sulfoxyde, 35 un groupement amine, amide et imine, des groupements carbonyle, carboxylique, éther et ester, des groupements cétone et aldéhyde, des groupements nitrés, des phosphines et tout autre groupement présentant des doublets d'électrons libres.

35 Dans une forme de mise en œuvre préférée, le composé organique utilisé dans le cadre de l'invention comprend un seul groupement oxime.

Un tel composé avec un unique groupe oxime, ou monooxime, peut être choisi parmi les alkyloximes, les alcényloximes, les allyloximes, les aryloximes et leurs combinaisons, les alcanoneoximes, les cycloalkyloximes, les alcanaloximes et les benzaldéhyde oximes, substitués ou non par des groupements alkyle, aryle, arylalkyle et alkylaryle.

Dans un premier type de composé monooxime, le composé organique est choisi dans le groupe constitué par le 2-octanone oxime, le 3-heptanone oxime, le tricosanone oxime, l'heptanone oxime, le phényldodécanone oxime, le 1,3-diphénylacétone oxime, le benzophénone oxime, le 2-phénylcyclohexanone oxime, le fluorénone oxime, le diméthylbenzaldéhyde oxime, le benzaldoxime, l'acétophénone oxime, le méthylphénanthryl oxime, le 2 méthylbenzaldéhyde oxime, le cyclooctanone oxime, le 2-phénylcyclohexanone oxime, le cyclohexanone oxime, l'o-éthylhexanone oxime, l'isobutyraldéhyde oxime et l'acétone oxime.

Dans un deuxième type de composé organique selon l'invention, le composé organique comprend un groupement oxime et au moins un deuxième groupement présentant des doublets d'électrons libres.

Si ce composé organique comprend au moins deux groupements oximes, le composé organique est choisi parmi la glyoxime, les monoalkylglyoximes, les dioximes et les polyoximes comprenant des groupements alkyle, aryle, alkylaryle et arylalkyle. Parmi ces composés, les composés dioximes sont choisis de préférence parmi le glyoxime, les monoalkyle et dialkyle oximes à chaînes carbonées comprenant de 1 à 10 atomes de carbone supportant de l'hydrogène et des groupements alkyle, aryle, alkylaryle et arylalkyle. Le dioxime préféré est le diméthylglyoxime.

Si le deuxième groupement donneur de doublet électronique n'est pas un groupement oxime, il peut être choisi parmi les groupements hydroxylés, sulfurés, polysulfurés, des groupements thiols, thioacides, thioéthers et thioesters, des groupements sulfones et sulfoxydes, des groupements amines, amides et imines, des groupements carbonylés, carboxyliques, éthers et esters, des groupements cétones et aldéhydes, des groupements nitrés, des phosphines et tout autre groupement présentant des doublets d'électrons libres.

Plus particulièrement, le composé organique est choisi parmi les mercaptoalcanes oximes, les alcoxybenzaldéhyde oximes, les alcoxyarylbenzaldéhyde oximes, les nitrobenzaldéhyde oximes et les alcoxybenzaldéhyde oximes, les hydroxybenzaldéhyde oximes, les 5 alcoxybenzophénone oximes, les carboxaldéhyde oximes substitués, les nitroarylalcanone oximes, les aminobenzaldéhyde oximes, les benzamide oximes, les acetyl oximes substitués, les acetyl-furan, -théophène et -pyridine oximes, les hydroxyalcanal oximes, les amidooximes, les acétophénones oximes, les oxime hydrazones, les 10 polyalcanol oximes, ces groupements étant éventuellement substitués pas des groupements alkyle, aryle, arylalkyle, alkylaryle, pyridinyle, thiophényle et furanyle, sulfurés, alcoxylés, aminés, cyanurés, nitrés et hydroxylés.

De préférence, le composé comprend un groupement oxime et au moins un deuxième groupement présentant des doublets d'électrons libres, sera choisi parmi le d-galactose oxime, le benzamide oxime, le 15 benzyl oxime hydrazone, le benzoïchydrazide oxime, l'éthyl-2-oxobutyrate-2-oxime, le 2,3 butanedione monooxime, l'isatine-3-oxime, l'éthyl(hydro-xyimino)cyanoacétate, le di-2-pyridyl-cétone oxime, l'hydroxypentanal oxime, 4-pyriylamidooxime, le nitrobenzaldéhyde oxime, le méthoxybenzophénone oxime, l'hydroxybenzaldéhyde oxime, le diméthylaminobenzaldéhyde oxime, le 2-acétylpyridine oxime, le 4-20 hexadécyloxybenzaldéhyde oxime, le méthylthioacétaloxime, le diméthoxy-nitrobenzaldéhyde oxime, le méthoxyacétophénone oxime, le méthylbenzamide oxime, le thiophènecarboxaldéhyde oxime, l'acetyl-thiophène oxime, l'aminobenzo-phénone oxime, l'acetyl(méthyl)thiophène oxime, 2-(4-méthoxy-phényl)glyoxal-1 oxime, le 1-mercaptopropane-2-oxime, l'aminophényl-éthane oxime, l'(octyloxyphényl)phényl-méthanone, l'acetylfurane oxime, l'acetonaphthoquinone oxime, le 4-25 méthoxy-3-nitrobenzaldéhyde oxime, l'éthoxybenzaldéhyde oxime, le méthoxybenzaldéhyde oxime, le 2-(4-méthoxyphényl)glyoxal 1-oxime, le 1-mercaptopropan-2-one oxime, le 1-(3-nitrophényl) éthanone oxime, le phénanthrène quinone-9-oxime, l'o-(4-nitrophényl)acétone oxime, les 30 2(3 ou 4) pyridinaldoxime.

De préférence, le catalyseur est un catalyseur constitué d'un support d'oxyde réfractaire, alumine, silice et/ou silice-alumine contenant de 0,1 à 10 % en poids d'un métal du groupe VIII, de

préférence du nickel et/ou du cobalt, et de 1 à 20 % en poids d'un métal du groupe VIB, de préférence du molybdène.

Le catalyseur selon l'invention contient de préférence au moins 0,001 mole du composé organique comprenant au moins un groupement oxime. Plus préférentiellement, il contient de 0,001 mole à 10 moles du dit composé par mole de métaux des groupes VIB et VIII.

Un deuxième objet de l'invention est un procédé de préparation du catalyseur d'hydrotraitemen^t défini ci-dessus, caractérisé en ce que le composé organique comprenant au moins un groupement oxime, d'origine commerciale ou obtenu par synthèse, dilué dans un solvant, de préférence dans un mélange d'hydrocarbures, est mis en contact avec le catalyseur comprenant un support d'oxyde(s) réfractaire(s), au moins un métal du groupe VIII et au moins un métal du groupe VIB, c'est-à-dire avec un catalyseur classique commercial.

Dans un mode de réalisation particulier de l'invention, le composé organique comprenant au moins un groupement oxime résulte de la réaction d'un composé carbonylé de formule (III) contenu ou non dans les hydrocarbures à traiter, avec une amine de formule (II), en maintenant le mélange à une température comprise entre la température ambiante et 100 °C, sous une pression égale ou supérieure à la pression atmosphérique.

Dans une première variante du procédé, le composé organique est préparé *in situ* dans le réacteur d'hydroconversion, dans les hydrocarbures à traiter. Par exemple, on introduit l'hydroxylamine dans un mélange d'hydrocarbures contenant naturellement des composés carbonylés ou dans lequel on a dilué des composés carbonylés synthétiques, avant de mettre ce mélange en contact avec le catalyseur.

Dans une deuxième variante, le composé organique est préparé *ex situ*, c'est-à-dire en dehors du réacteur d'hydroconversion, puis est déposé ou imprégné sur le catalyseur, ce dépôt ou cette imprégnation pouvant avoir lieu dans le réacteur ou à l'extérieur de celui-ci.

Bien entendu, toute variante de ce procédé accessible à l'homme du métier entre dans le cadre de la présente invention.

Un troisième objet de l'invention est l'utilisation du catalyseur selon l'invention dans un procédé d'hydrotraitemen^t et/ou d'hydrocraquage d'hydrocarbures, après sulfuration *in situ* ou *ex situ* de celui-ci au moyen d'au moins un composé choisi parmi l'hydrogène

5 sulfuré, le soufre, le CS₂, les mercaptans, les sulfures et/ou les polysulfures, les coupes hydrocarbonées à point d'ébullition inférieur à 400°C contenant des composés soufrés, ou autres composés à effet sulfurant, ce composé pouvant être introduit sous forme de gaz ou sous forme diluée dans un solvant, parfois même comme additif de la charge à hydrotraiter.

Les exemples donnés dans la suite de la présente description visent à illustrer et non à limiter l'invention.

10

EXEMPLE I

Dans le présent exemple, on décrit un mode de préparation du catalyseur selon l'invention, ce catalyseur étant ensuite mis en oeuvre dans l'exemple suivant.

15 On part d'un catalyseur commercial (le catalyseur A), constitué d'une combinaison à 3 % en poids de cobalt et à 10 % en poids de molybdène supporté sur alumine, disponible sur le marché et utilisé communément par les raffineurs dans les unités d'hydrodésulfuration, destiné à être imprégné par la méthode dite à sec par le diméthylglyoxime (DMG).

20 Les grains du catalyseur A sont séchés à 150°C pendant 4 heures dans un four à moufle.

25 Parallèlement, on prépare dans un réacteur une solution dans du méthanol contenant 50g/l de DMG. Le méthanol est chauffé à 50°C sous agitation continue. Le DMG est alors introduit et l'agitation est maintenue quelques minutes jusqu'à dissolution complète.

30 On place alors 100g du catalyseur A séché dans un erlenmeyer de 2000 ml, puis 80 ml de la solution de DMG dans le méthanol sont versés sur le catalyseur ; il faut que le volume de la solution excède légèrement le volume poreux du catalyseur. Enfin, le mélange ainsi obtenu contenu dans l'erlenmeyer est agité vigoureusement pour assurer une imprégnation homogène de tous les grains du catalyseur A. On laisse le mélange reposer pour maturation pendant trois heures sans agitation. Le catalyseur C_i ainsi formé *ex situ* est filtré, puis disposé dans un four tubulaire avec circulation d'azote, pour y être séché à 80°C pendant 15 heures.

Une fois secs, les catalyseur A et C_i sont chargés chacun dans un réacteur d'hydrotraitements, puis sulfurés par un gazole additivé à 2 % en poids de diméthyldisulfure (DMDS) selon une procédure recommandée par le fabricant du catalyseur A.

5

EXEMPLE II

Dans le présent exemple, on compare les activités des catalyseurs C_i et A à celles d'un catalyseur B du marché, après sulfuration selon la procédure recommandée par le fabricant, qui permet d'atteindre des teneurs en soufre après hydrotraitements inférieures à 10 ppm.

10

On appelle catalyseur B, un catalyseur Co/Mo sur alumine de dernière génération actuellement le plus performant du marché.

15

Après une phase de stabilisation des catalyseurs par passage de gazole pur, on introduit un mélange comprenant 75 % en poids de gazole et 25 % en poids d'une coupe hydrocarbonée 220-350°C, issue de craquage catalytique, usuellement appelé LCO (Light Cycle Oil). Les caractéristiques de cette charge sont données dans le Tableau I ci-après.

20

TABLEAU I

Type de charge	Mélange 25% LCO-75% GO
Soufre (ppm)	14447
Densité à 15°C (g/ml)	0,8684
Mono-aromatiques (% en poids)	18,7
Di-aromatiques (% en poids)	14,8
Tri-aromatiques (% en poids)	2,8
Total Aromatiques (% en poids)	36,3
Azote (ppm)	228
Distillation selon la norme ASTM D86 (°C)	
Point initial	203
5 vol%	230
10 vol%	244
20 vol%	257
30 vol%	268
40 vol%	278
50 vol%	289
60 vol%	301
70 vol%	314
80 vol%	329
90 vol%	347

95 vol% Point final	359 363
------------------------	------------

On réalise la réaction d'hydrotraitemet sous une pression de 27.10^5 Pa (27 bars) avec un rapport hydrogène/hydrocarbures (H_2/HC) de 130NI/l à une vitesse spatiale horaire (v/v/h) de $1h^{-1}$.

5 Pour comparer les activités en désulfuration et en déazotation, on ajuste la température de réaction de manière à atteindre soit 98% de désulfuration, soit 50% de déazotation de la charge. Plus cette température, pour un catalyseur donné, est basse en comparaison à la température correspondante pour le catalyseur de référence A, plus ce catalyseur est actif en désulfuration ou en déazotation.

10 Pour le catalyseur de référence A, les températures référencées T_{HDS} et T_{HDN} , respectivement, pour l'hydrodésulfuration et la déazotation, correspondent aux températures requises pour atteindre 98 % de désulfuration et 50 % de déazotation

15 Le catalyseur C_i est préparé comme décrit dans l'Exemple I. Le catalyseur C'_i a été préparé selon la méthode *in situ* dans un pilote CATATEST de 100 ml, dans lequel on a fait circuler une solution de DMG à 50 g/l dans du méthanol à une vitesse spatiale horaire de $4 h^{-1}$, sous pression atmosphérique et à température ambiante, puis on a 20 laissé l'ensemble maturer pendant 2 heures.

TABLEAU II

Catalyseur	A	C_i	C'_i	B
HDN	T_{HDN}	- 40 °C	- 35 °C	- 25 °C
HDS	T_{HDS}	- 23 °C	- 21 °C	- 22 °C

25 On constate que les catalyseurs C_i et C'_i conformes à l'invention ont une activité en HDS et en HDN bien supérieure à celle du catalyseur A classique. De plus, comparé au meilleur catalyseur du marché, les catalyseurs C_i et C'_i ont une activité en HDS équivalente à celle du catalyseur commercial B. On note, en outre, que C_i et C'_i ont une activité en HDN bien supérieure, ce qui peut être une garantie de stabilité du catalyseur dans le temps, l'azote étant en effet un facteur de désactivation des catalyseurs d'hydrotraitemet.

REVENDICATIONS

1. Catalyseur d'hydroconversion d'hydrocarbures, comprenant un support à base d'au moins un oxyde réfractaire, au moins un métal du groupe VIII et au moins un métal du groupe VIB de la Classification Périodique des Eléments, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un composé organique comprenant au moins un groupement oxime de formule :



avec R_1 choisi parmi l'hydrogène, les groupements alkyle, allyle, aryle, alcényle ou cycloaliphatiques, et leurs combinaisons, ces groupements étant éventuellement substitués par au moins un groupement donneur d'électrons.

2. Catalyseur caractérisé en ce que le composé organique résulte de la réaction d'une amine de formule (II) ci-après



dans laquelle R_1 est choisi parmi l'atome d'hydrogène, les groupements alkyle, allyle, aryle, alcényle ou cycloaliphatiques, et leurs combinaisons, ces groupements pouvant être substitués par des groupements donneurs d'électrons, avec un composé carbonylé de formule (III) ci-après



avec R_3 et R_4 , identiques ou différents, choisis parmi l'hydrogène, pour seulement l'un d'entre eux, les groupements hydrocarbonés linéaires, ramifiés ou cycliques de type alkyle, aryle, allyle et alcényle et leurs combinaisons, éventuellement substitués par des groupements donneurs d'électrons.

3. Catalyseur selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'amine de formule (II) est l'hydroxylamine.

4. Catalyseur selon la revendication 2, caractérisé en ce que le composé carbonylé de formule (III) est choisi parmi les composés carbonylés naturellement présents dans un hydrocarbure issu de la distillation d'un pétrole brut, ou les cétones et aldéhydes.

5. Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que ledit composé organique comprend une chaîne carbonée principale comprenant de 1 à 40 atomes de carbone, linéaire, ramifiée, en tout ou partie cyclisée, éventuellement interrompue par des hétéroatomes choisis parmi le soufre, l'azote ou l'oxygène, les atomes de carbone pouvant être substitués par l'hydrogène, des groupes alkyle, aryle, au moins un groupement oxime et éventuellement d'autres groupements oxime, et/ou au moins un groupement hydroxylé, sulfuré, polysulfuré, un groupement thiol, thioacide, thioéther et thioester, des groupements sulfone et sulfoxyde, des groupements amine, amide et imine, des groupements carboxyliques, éther et ester, des groupements cétone et aldéhyde, des groupements nitrés, des phosphines et tout autre groupement présentant des doublets d'électrons libres.

10 6. Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le composé organique comprend un seul groupement oxime.

15 7. Catalyseur selon la revendication 6, caractérisé en ce que le composé organique est choisi parmi les alkyloximes, les alcényloximes, les allyloximes, les aryloximes et leurs combinaisons, les alcanoneoximes, les cycloalkyloximes, les alcanaloximes et les benzaldéhydes oximes substitués ou non par des groupements alkyle, aryle, arylalkyle et alkylaryle.

20 8. Catalyseur selon la revendication 7, caractérisé en ce que le composé organique est choisi dans le groupe constitué par le 2-octanone oxime, le 3-heptanone oxime, le tricosanone oxime, l'heptanone oxime, le phényldodécanone oxime, le 1,3-diphénylacétone oxime, le benzophénone oxime, le 2-phénylcyclohexanone oxime, le fluorénone oxime, le diméthylbenzaldéhyde oxime, le benzaldoxime, l'acétophénone oxime, le méthylphénanthryloxime, le 2 méthylbenzaldéhyde oxime, le cyclooctanone oxime, le 2-phénylcyclohexanone oxime, l'o-éthylhexanone oxime, l'isobutyraldéhyde oxime et l'acétone oxime.

25 9. Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le composé organique comprend un groupement oxime et au moins un deuxième groupement présentant des doublets d'électrons libres.

30 35 10. Catalyseur selon la revendication 9, caractérisé en ce que le dit composé organique comprend au moins deux groupements oximes.

11. Catalyseur selon la revendication 10, caractérisé en ce que le dit composé organique est choisi parmi les dioximes et polyoximes comprenant des groupements alkyle, aryle, alkylaryle et arylalkyle.

5 12. Catalyseur selon la revendication 11, caractérisé en ce que le dit composé organique est choisi parmi la glyoxime, les monoalkylglyoximes, les dialkyloximes et les polyoximes à chaînes carbonées comprenant de 1 à 10 atomes de carbone supportant de l'hydrogène et des groupements alkyle, aryle, alkylaryle et arylalkyle.

10 13. Catalyseur selon la revendication 12, caractérisé en ce que le dit composé est le diméthylglyoxime.

14. Catalyseur selon la revendication 9, caractérisé en ce que le deuxième groupement présentant un doublet d'électrons libres est choisi parmi les groupements hydroxylés, sulfurés, polysulfurés, les groupements thiol, thioacide, thioéther et thioester, les groupements sulfone et sulfoxyde, les groupements amine, amide et imine, les groupements carboxyliques, carbonylés, éthers et esters, les groupements cétones et aldéhydes, les groupements nitrés, les phosphines.

15 15. Catalyseur selon la revendication 14, caractérisé en ce que le composé organique est choisi parmi les mercaptoalcane oximes, les alcoxybenzaldéhyde oximes, les alkoxyarylbenzaldéhyde oximes, les nitrobenzaldéhyde oximes et les alcooxybenzaldéhyde oximes, les hydroxybenzaldéhyde oximes, les alcooxybenzophénone oximes, les carboxaldéhyde oximes substitués, les nitroarylalcanone oximes, les aminobenzaldéhyde oximes, les benzamide oximes, les acétyl oximes substitués, les acétyl-furan, acétyl-thiophène et acétyl-pyridine oximes, les hydroxyalcanal oximes, les amidooxime, les acétophénone oximes, les oximes hydrazones, les polyalcanol oximes, ces groupements étant éventuellement substitués pas des groupements alkyle, aryle, arylalkyle, alkylaryle, pyridinyle, thiophényle et furanyle, sulfurés, alcoxylés, aminés, cyanurés, nitrés et hydroxylés.

20 30 35 16. Catalyseur selon la revendication 15, caractérisé en ce que le composé est choisi parmi le d-galactose oxime, le benzamide oxime, le benzyl oxime hydrazone, le benzoïchydrazide oxime, l'éthyl-2-oxobutyrate-2-oxime, l'isatine-3-oxime, l'éthyl(hydroxyimino)cyano-acétate, le di-2-pyridylkétone oxime, le benzamide oxime, l'hydroxypentanal oxime, 4-pyriylamidooxime, le nitrobenzaldéhyde

oxime, le méthoxybenzophénone oxime, l'hydroxybenzaldéhyde oxime, le diméthylaminobenzaldéhyde oxime, le 2-acétylpyridine oxime, le 4-hexadécyloxybenzaldéhyde oxime, le méthylthioacétaloxime, le diméthoxy-nitrobenzaldéhyde oxime, le méthoxyacétophénone oxime, le méthylbenzamide oxime, le thiophènecarboxaldéhyde oxime, l'acétyl-thiophène oxime, l'aminobenzophénone oxime, l'acétyl(méthyl)thiophène oxime, 2-(4-méthoxyphényl)glyoxal-1 oxime, le 1-mercaptopropane-2-oxime, l'aminophénylethane oxime, l'(octyloxyphényl)phényle-méthanone, l'acétylfurane oxime, l'acétonaphtoquinone oxime, le 4-méthoxy-3-nitrobenzaldéhyde oxime, l'éthoxybenzaldéhyde oxime, le méthoxybenzaldéhyde oxime, le 2-(4-méthoxyphényl)glyoxal 1-oxime, le 1-mercaptopropan-2-one oxime, le 1-(3-nitrophényle) éthanone oxime, le phénanthrène quinone-9-oxime, l'o-(4-nitrophényle)acétone oxime, l'isatine-3-oxime.

15 17. Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 16, caractérisé en ce qu'il comprend au moins 0,001 mole du dit composé organique par mole de métaux des groupes VIB et VIII.

18. Catalyseur selon la revendication 17, caractérisé en ce qu'il comprend de 0,001 à 10 moles du dit composé organique.

20 19. Procédé de préparation du catalyseur selon l'une des revendications 1 à 18, caractérisé en ce que ledit composé organique, dilué dans un solvant, de préférence dans un mélange d'hydrocarbures, est mis en contact avec le catalyseur comprenant un support à base d'au moins un oxyde réfractaire, au moins un métal du groupe VIII et au moins un métal du groupe VIB.

25 20. Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce que ledit composé organique est un composé de synthèse, obtenu par réaction d'un composé carbonylé de formule (III), contenu ou non dans les hydrocarbures à traiter, avec une amine de formule (II), en maintenant le mélange à une température comprise entre la température ambiante et 100 °C, sous une pression au moins égale à la pression atmosphérique.

30 35 21. Procédé selon l'une des revendications 19 et 20, caractérisé en ce que ledit composé organique est préparé *in situ* dans le réacteur d'hydroconversion, dans les hydrocarbures à traiter.

22. Procédé selon l'une des revendications 19 et 20, caractérisé en ce que le composé organique est préparé *ex situ*, puis est déposé ou imprégné sur le catalyseur.

23. Utilisation du catalyseur selon les revendications 1 à 18, dans un procédé d'hydrotraitemen⁵t et/ou d'hydrocraquage d'hydrocarbures après sulfuration *in situ* ou *ex situ* de celui-ci au moyen d'au moins un composé soufré choisi parmi l'hydrogène sulfuré, le soufre, le CS₂, les mercaptans, les sulfures et/ou polysulfures, les coupes hydrocarbonées à point d'ébullition inférieur à 400°C contenant des composés soufrés, ou autres composés à effet sulfurant, ce composé étant introduit sous forme de gaz ou sous forme diluée dans un solvant, ou comme additif 10 de la charge à convertir.

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01J23/88 B01J27/24 B01J37/02 B01J37/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 95/32801 A (DREW CHEM CORP) 7 December 1995 (1995-12-07) the whole document -----	1-23
Y	EP 1 043 069 A (AKZO NOBEL NV) 11 October 2000 (2000-10-11) cited in the application the whole document -----	1-23
Y	EP 0 181 035 A (SHELL INT RESEARCH) 14 May 1986 (1986-05-14) cited in the application the whole document -----	1-23
A	WO 02/24836 A (FAVRE REGUILLON ALAIN ; INST FRANCAIS DU PETROL (FR); SCHULZ EMMANUEL 28 March 2002 (2002-03-28) the whole document -----	1-23

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 January 2005

Date of mailing of the international search report

21/01/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Deurinck, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2004/002085

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 9532801	A	07-12-1995	AU	704259 B2	15-04-1999
			AU	2652895 A	21-12-1995
			CA	2191743 A1	07-12-1995
			EP	0762937 A1	19-03-1997
			JP	10503704 T	07-04-1998
			WO	9532801 A1	07-12-1995
			US	5648305 A	15-07-1997
			ZA	9504204 A	22-01-1996
EP 1043069	A	11-10-2000	EP	1043069 A1	11-10-2000
			JP	2000325797 A	28-11-2000
			SG	83201 A1	18-09-2001
			US	6540908 B1	01-04-2003
EP 0181035	A	14-05-1986	AU	577633 B2	29-09-1988
			AU	4931785 A	15-05-1986
			CA	1261815 A1	26-09-1989
			DE	3579288 D1	27-09-1990
			EP	0181035 A2	14-05-1986
			JP	61114737 A	02-06-1986
			JP	5069582 B	01-10-1993
WO 0224836	A	28-03-2002	FR	2814172 A1	22-03-2002
			AU	9195401 A	02-04-2002
			WO	0224836 A1	28-03-2002
			WO	0224837 A1	28-03-2002

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale N°

PCT/FR2004/002085

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 B01J23/88 B01J27/24 B01J37/02 B01J37/20

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 B01J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	WO 95/32801 A (DREW CHEM CORP) 7 décembre 1995 (1995-12-07) 1e document en entier -----	1-23
Y	EP 1 043 069 A (AKZO NOBEL NV) 11 octobre 2000 (2000-10-11) cité dans la demande 1e document en entier -----	1-23
Y	EP 0 181 035 A (SHELL INT RESEARCH) 14 mai 1986 (1986-05-14) cité dans la demande 1e document en entier -----	1-23
A	WO 02/24836 A (FAVRE REGUILLON ALAIN ; INST FRANCAIS DU PETROL (FR); SCHULZ EMMANU) 28 mars 2002 (2002-03-28) 1e document en entier -----	1-23

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *&* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

14 janvier 2005

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

21/01/2005

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Deurinck, P

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements n° : aux membres de familles de brevets

Recherche Internationale No

PCT/FR2004/002085

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9532801	A 07-12-1995	AU 704259 B2 AU 2652895 A CA 2191743 A1 EP 0762937 A1 JP 10503704 T WO 9532801 A1 US 5648305 A ZA 9504204 A	15-04-1999 21-12-1995 07-12-1995 19-03-1997 07-04-1998 07-12-1995 15-07-1997 22-01-1996
EP 1043069	A 11-10-2000	EP 1043069 A1 JP 2000325797 A SG 83201 A1 US 6540908 B1	11-10-2000 28-11-2000 18-09-2001 01-04-2003
EP 0181035	A 14-05-1986	AU 577633 B2 AU 4931785 A CA 1261815 A1 DE 3579288 D1 EP 0181035 A2 JP 61114737 A JP 5069582 B	29-09-1988 15-05-1986 26-09-1989 27-09-1990 14-05-1986 02-06-1986 01-10-1993
WO 0224836	A 28-03-2002	FR 2814172 A1 AU 9195401 A WO 0224836 A1 WO 0224837 A1	22-03-2002 02-04-2002 28-03-2002 28-03-2002